

STATEMENT OF RELEVANCE

For Italian patent MI 002443 (14 November 2000) has reported that the presence of silica gel nano-particles or zirconium phosphonate particles in the electrode/membrane interface regions can appreciably improve the performance of hydrogen PEM FC at temperatures $< 80^{\circ}\text{C}$.

BEST AVAILABLE COPY

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

/ /

NUMERO BREVETTO

RILASCIO

/ /

D. TITOLO

ASSIEME MEMBRANA-ELETTRODO PER CELLA A COMBUSTIBILE A MEMBRANA POLIMERICA

L. RIASSUNTO

L'invenzione consiste in un assieme membrana-elettrodo per celle a combustibile, costituito da una membrana polimerica a conduzione protonica dello stato dell'arte e da elettrodi a diffusione gassosa dello stato dell'arte, le cui proprietà elettrochimiche sono modificate mediante l'aggiunta di un componente idrofilico localizzato in corrispondenza di una o entrambe le interfacce elettrodiche e/o su una o entrambe le superfici esterne della membrana.

Tale assieme membrana-elettrodi così modificato è caratterizzato da alta conducibilità protonica ed alta efficienza anche in presenza di piccoli quantitativi di monossido di carbonio, o di altri contaminanti contenuti nel combustibile, già a partire da temperature intorno a 100°C e può operare anche a media temperatura (100 - 160°C) in condizioni di umidità relativa ridotta rispetto alla saturazione.

M. DISEGNO

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome : NUVERA FUEL CELLS EUROPE S.r.l. e DE NORA ELETTRODI S.p.A

Le celle a combustibile sono apparati nei quali l'energia libera di reazione rilasciata dalla combinazione di un combustibile (ad esempio idrogeno, miscele contenenti quest'ultimo, alcoli, idrocarburi) con un comburente (ad esempio ossigeno puro o aria) non viene completamente degradata ad energia termica, bensì convertita in energia elettrica sotto forma di corrente continua. In tali apparati, il combustibile viene alimentato all'anodo, che assume polarità negativa, ed il comburente viene alimentato al catodo, il quale assume, viceversa, polarità positiva. La generazione di energia elettrica nelle celle a combustibile è di estremo interesse per le alte efficienze di utilizzo dei combustibili impiegati, in quanto il processo non soffre delle limitazioni del ciclo di Carnot, e per lo scarso impatto ambientale, in termini di emissioni nocive e di rumori. Nel caso in cui venga scelto idrogeno puro come combustibile, tale impatto ambientale è prossimo allo zero.

Le celle a combustibile si possono schematicamente classificare in diversi tipi, caratterizzati essenzialmente dal tipo di elettrolita che separa i comparti anodico e catodico, e di conseguenza dall'intervallo di temperatura alle quali esse possono tipicamente operare; questo tipo di classificazione si riflette direttamente sull'utilizzo che si può realizzare o prospettare per questi sistemi. In particolare, le celle a combustibile che operano ad alta temperatura, vale a dire al di sopra dei 200°C, si stanno ormai delineando come fonte alternativa di energia elettrica in centrali di grossa taglia, anche per via delle interessanti possibilità di cogenerazione consentite dall'elevato livello termico. D'altro

canto, il tipo di cella che appare più interessante nel campo della generazione elettrica di piccola e media taglia, sia per applicazioni di tipo stazionario che per quelle di tipo mobile (ad esempio la trazione di autoveicoli) utilizza come elettrolita una membrana a conduzione protonica. E' noto dallo stato dell'arte che le celle a combustibile utilizzando tali membrane non lavorano a temperature prossime o superiori a 100°C in quanto si ha una forte diminuzione della conducibilità protonica derivante dalla difficoltà di mantenere un alto grado di idratazione. Per tale ragione le celle a combustibile utilizzando come elettrolita una membrana polimerica sono fatte tradizionalmente operare a temperature massime di $70-80^{\circ}\text{C}$. L'alta densità di energia e di potenza connessa all'utilizzo di elettroliti solidi polimerici e la rapidità di avviamento e di messa a regime delle celle a combustibile che ne fanno impiego, rendono le celle a combustibile a membrana molto più competitive di qualsivoglia concorrente per tale tipo di applicazioni.

La limitazione del livello termico attualmente consentito costituisce tuttavia una importante limitazione alla piena affermazione sul mercato delle celle a combustibile che utilizzano membrane a scambio ionico commerciali: la possibilità di operare a temperature superiori a 100°C porterebbe infatti ad un alleggerimento dei requisiti dei circuiti di asportazione del calore (prerogativa molto importante soprattutto per applicazioni di tipo automobilistico), ed alla possibilità di migliorare il rendimento energetico complessivo per cogenerazione. Occorre inoltre tener conto delle limitazioni date dalla mancanza di flessibilità del combustibile alimentabile a temperature inferiori ai 100°C . La disponibilità di idrogeno puro, infatti, è limitata a una selezionata nicchia di applicazioni nelle quali tale combustibile è presente come

sottoprodotto, come nel caso degli impianti di elettrolisi del cloruro sodico. Nel caso, ad esempio, in cui l'idrogeno provenga dalla conversione di gas naturale, alcoli o combustibili fossili, è ben noto il problema rappresentato dalla inevitabile presenza di monossido di carbonio, del quale sono sufficienti semplici tracce per penalizzare sensibilmente il funzionamento dei catalizzatori anodici attualmente noti alle temperature comunemente impiegate. I sistemi di purificazione del combustibile di pratica applicabilità non consentono di scendere al di sotto di 10 parti per milione (ppm) di CO nel combustibile; oltre che molto pesante da un punto di vista del processo, scendere al di sotto di tale limite non avrebbe un significato pratico. Infatti, il biossido di carbonio che costituisce, assieme all'idrogeno, il prodotto di reazione delle reazioni di conversione dei combustibili primari (ossidazione parziale o reforming con vapore), venendo a contatto con il catalizzatore anodico della cella a combustibile formerebbe a sua volta monossido di carbonio a concentrazioni di tale ordine di grandezza, essendo in equilibrio chimico con esso. 10 ppm di CO sono largamente sufficienti a penalizzare in maniera significativa i catalizzatori anodici a base di platino commercialmente disponibili.

Poiché la reazione di formazione dell'addotto Pt-CO è esotermica, i fenomeni di avvelenamento degli attuali catalizzatori a base platino per esposizione a quantitativi molto limitati di monossido di carbonio possono essere virtualmente eliminati aumentando la temperatura di esercizio al di sopra dei 130°C. Catalizzatori più sofisticati, per esempio quelli a base di leghe di platino-rutenio o platino-molibdeno, manifestano una pressoché totale tolleranza a tali fenomeni di avvelenamento anche a temperature un po' più basse, ad esempio a 110°C.

Le membrane commerciali per celle a combustibile realmente sviluppate al punto tale da consentirne l'effettivo utilizzo in applicazioni industriali sono costituite da acidi perfluorocarbosolfonici (ad es. Nafion®), per i quali la possibilità di operare oltre i 100°C è seriamente compromessa, come detto precedentemente, dalla drastica diminuzione della conducibilità protonica nelle condizioni di esercizio. Sulla base di misure di conducibilità protonica recentemente effettuate su tali membrane nell'intervallo 100-160°C e a varie umidità relative si è visto che la diminuzione della conducibilità protonica nelle celle a combustibile è da mettersi essenzialmente in relazione alla difficoltà di mantenere il bilancio idrico del sistema, soprattutto operando con reagenti gassosi a bassa pressione (condizione imposta per la maggior parte delle applicazioni pratiche ai fini di massimizzare l'efficienza di sistema). Quanto sopra detto vale anche per altri tipi di membrane proposte in alternativa alle perfluorocarbosolfoniche quali ad esempio quelle basate sulla solfonazione di polibenzimidazolo (PBI), polietersolfone (PES) o di polimeri della famiglia dei polieterechetoni (PEK e simili). Tali membrane, pur avendo una temperatura di transizione vetrosa più elevata di quella del Nafion, e conseguentemente una migliore resistenza alle alte temperature, richiedono per il loro funzionamento un apporto di acqua elevatissimo, che appesantisce le condizioni di esercizio delle celle a combustibile in maniera significativa; ad esempio, le membrane basate su polietereeterchetone (PEEK) solfonato, che sono le più vicine alla commercializzazione tra quelle citate, per via delle ottime proprietà chimiche e meccaniche, sviluppano una sufficiente conducibilità ionica solo quando l'umidità relativa è maggiore del 95%.

Un miglioramento delle condizioni di umidificazione delle membrane

perfluorocarbosolfoniche è stato proposto nel brevetto U.S.A. 5,523,181: nel caso di celle a combustibile funzionanti con idrogeno e ossigeno o con idrogeno e aria, la dispersione di particelle molto fini di gel di silice all'interno dei polimeri in questione favorisce il mantenimento del bilancio idrico degli stessi, consentendo il funzionamento di celle a combustibile con apporto ridotto di umidità nel flusso dei reagenti gassosi ovvero, nei casi più favorevoli, anche senza apporto di umidità dall'esterno, cioè per mezzo della sola acqua generata dalla reazione. Tale ritrovato, pur non consentendo di per sé l'esercizio di celle a combustibile al di sopra dei 100°C, mitiga in qualche misura i fenomeni di disidratazione citati.

Un miglioramento ulteriore di quest'ultimo ritrovato è descritto nella domanda di brevetto europea EP 0 926 754, dove un opportuno trattamento termico operato su una membrana modificata secondo l'insegnamento di US 5,523,181 permette il funzionamento ad una temperatura prossima a 150°C.

Tuttavia, la modifica delle membrane perfluorocarbosolfoniche con silice presenta alcune controindicazioni: l'inserimento di un componente non conduttivo attraverso l'intero spessore della membrana polimerica potrebbe riflettersi negativamente sull'efficienza elettrica dell'intero sistema. Inoltre, il metodo di preparazione delle membrane viene sostanzialmente alterato e complicato: laddove, nella attuale produzione industriale, la membrana viene stesa avendo l'acido perfluorocarbosolfonico con i gruppi funzionali sotto forma fluorosolfonica, il che consente la lavorazione a ciclo continuo, con successiva idrolisi, per poter inglobare la silice occorre ottenere lo ionomero in sospensione o soluzione acquosa, ad esempio sciogliendo l'acido perfluorocarbosolfonico già idrolizzato ad alta pressione e temperatura,

miscelarlo con gel di silice, e quindi depositare la membrana dalla fase liquida. EP 0 926 754 descrive, ad esempio, la preparazione dei campioni di membrana mediante un disco di Petri, ovvero con un metodo non scalabile a livello industriale. Oltre a ciò, per operare ad alta temperatura in condizioni stabili, occorre effettuare un trattamento termico supplementare oltre la temperatura di transizione vetrosa controllando il processo con un diffrattometro in linea, cioè attraverso un'ulteriore fase di difficile percorribilità industriale.

E' stata dunque individuata, rispetto allo stato attuale della tecnica, la necessità di un nuovo ritrovato per fare operare le attuali celle a combustibile a membrana polimerica ad una temperatura prossima o superiore a 100°C (ad esempio nell'intervallo 90-160°C) senza dover apportare modifiche alle membrane oggi commercialmente disponibili, preferibilmente con una richiesta di alimentazione di acqua nel sistema sostanzialmente al di sotto del punto di saturazione dei reagenti gassosi.

E' stata inoltre individuata la necessità di un mezzo che consenta di operare una cella a combustibile in presenza di significative impurezze presenti nel combustibile (ad esempio, monossido di carbonio nell'ordine delle decine di ppm) senza provocare fenomeni di avvelenamento o disattivazione dei catalizzatori commercialmente disponibili persino a temperature prossime a 100°C.

È un obiettivo della presente invenzione fornire un assieme membrana - elettrodo per celle a combustibile a membrana polimerica caratterizzato da alta conducibilità protonica ed alta efficienza in condizioni di umidità relativa ridotta rispetto alla saturazione, e di presenza di piccoli quantitativi di monossido di carbonio o altri contaminanti presenti nel combustibile, che comprende

l'addizione di un componente idrofilico all'interno della fase membrana, localizzato in corrispondenza di almeno un'interfaccia elettrodoica.

E' un ulteriore obiettivo della presente invenzione fornire un assieme membrana - elettrodo per celle a combustibile a membrana polimerica caratterizzato da alta conducibilità ionica ed alta efficienza in condizioni di umidità relativa ridotta rispetto alla saturazione, e di presenza di piccoli quantitativi di monossido di carbonio o altri contaminanti presenti nel combustibile, costituito da una membrana dello stato dell'arte, e da almeno un elettrodo a diffusione gassosa modificato con un film costituito da uno ionomero addizionato di un componente idrofilico.

E' un ulteriore obiettivo della presente invenzione fornire una cella a combustibile in grado di funzionare a temperatura maggiore di 100°C comprendente una membrana polimerica dello stato dell'arte e almeno un elettrodo modificato con un componente idrofilico.

E' un ulteriore obiettivo della presente invenzione fornire una cella a combustibile in grado di funzionare senza sostanziali perdite di efficienza in presenza di significativi quantitativi di monossido di carbonio a temperature prossime a 100°C comprendente almeno una membrana polimerica dello stato dell'arte ed almeno un elettrodo a diffusione gassosa modificato con un componente idrofilico, oppure due elettrodi dello stato dell'arte e una membrana polimerica modificata per aggiunta di un composto idrofilico su almeno una delle due superfici, ovvero membrana polimerica ed elettrodo(i) modificato(i).

Questi ed altri obiettivi saranno ulteriormente chiariti dalla descrizione e dagli esempi seguenti.

L'invenzione consiste in un assieme membrana — elettrodo per celle a combustibile a membrana polimerica comprendente una membrana a scambio ionico in intimo contatto con almeno un elettrodo a diffusione gassosa, ed un additivo idrofilico, localizzato in corrispondenza di almeno un'interfaccia di contatto tra membrana a scambio ionico ed elettrodo a diffusione gassosa. L'additivo idrofilico può essere costituito da gel di silice, analogamente a quanto descritto nel brevetto statunitense n. 5,523,181 ed nella pubblicazione EP 0 926 754, o preferibilmente da un conduttore protonico solido, ad esempio da un fosfato o fosfonato lamellare di zirconio, da acido fosfomolibdico, fosfotungstico, silicotungstico o da altri analoghi componenti della tecnica nota. E' stato infatti sorprendentemente riscontrato che l'aggiunta di un componente idrofilico quale il gel di silice, secondo l'insegnamento della tecnica anteriore citata, risulta utile pressoché esclusivamente nelle regioni più esterne della membrana, a contatto con gli elettrodi a diffusione gassosa. Tale componente idrofilico, caratterizzato da una conducibilità protonica molto più bassa di quella del polimero, non apporta alcun beneficio nella regione interna della membrana, riducendone anzi la conducibilità ionica e riflettendosi negativamente sull'efficienza elettrica complessiva del sistema. Risultati migliori della tecnica anteriore citata possono essere ottenuti mediante l'impiego di una membrana asimmetrica, che contenga gel di silice o altro additivo idrofilico in corrispondenza di una sola o di entrambe le superfici esterne della membrana, per un piccolo spessore, ad esempio compreso tra 1 e 10 micrometri, e che non contenga alcun additivo nella zona interna. Nel caso venga depositato l'additivo idrofilico su una sola superficie, è preferibile che essa sia quella a contatto con l'anodo, che tende maggiormente ad essere

interessata da fenomeni di disidratazione durante il funzionamento della cella. La superficie catodica, infatti, è quella sulla quale viene prodotta acqua dalla riduzione dell'ossigeno in presenza di protoni; inoltre, la corrente elettrica all'interno della membrana è sostenuta da un flusso di protoni che migrano dall'anodo verso il catodo, trasportando con sé la corrispondente acqua che costituisce la sfera di idratazione, e sottraendo pertanto acqua all'interfaccia anodica. La conseguente disidratazione di tale zona provoca una notevole diminuzione della conducibilità protonica dell'intero sistema membrana-elettrodi. Si è in altre parole riscontrato che, laddove in assenza di corrente elettrica la conducibilità protonica delle principali membrane a scambio protonico note nell'arte è sufficientemente elevata anche a temperature superiori a 100°C ed anche in presenza di umidità relativa sostanzialmente inferiore al 100%, in alcuni casi non superiore al 50%, durante il funzionamento della cella a combustibile ad alte densità di corrente una veloce cinetica di reazione anodica richiede che i protoni che si formano alla corrispondente interfaccia siano a contatto con la maggior concentrazione possibile di acqua, idealmente vicina al 100% di umidità relativa in modo da potersi idratare velocemente.

Si è inoltre inaspettatamente riscontrato che un sostanziale beneficio può essere ottenuto anche mediante un additivo idrofilico all'interfaccia catodica. Pur non avendo ancora una spiegazione certa, si può ipotizzare che in questo caso l'additivo potrebbe facilitare la diffusione dell'acqua formata direttamente sul catodo, evitando così un accumulo eccessivo di acqua nell'interfaccia Pt/polimero e favorendo la retrodiffusione verso la regione anodica.

Si è infine riscontrato che l'aggiunta di opportuni composti idrofili in

corrispondenza dell'interfaccia anodica impartisce caratteristiche inaspettate di tolleranza a piccoli ma significativi quantitativi di monossido di carbonio nel combustibile, a temperature alle quali, in assenza di tali agenti, si osservano gravi fenomeni di avvelenamento del catalizzatore anodico.

Anche se non si intende in alcun modo legare la presente invenzione ad alcuna particolare teoria, si può ipotizzare che una concentrazione di acqua estremamente elevata sulle particelle catalitiche sposti a destra la reazione di equilibrio $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, deprimendo così localmente la concentrazione di monossido di carbonio sotto la soglia di avvelenamento.

Come detto precedentemente, l'assieme membrana-elettrodo per celle a combustibile della presente invenzione comprende almeno una interfaccia elettrodo-membrana modificata per aggiunta di un componente idrofilico. Tale modificazione può essere realizzata in almeno due differenti maniere:

- 1) utilizzando una membrana a scambio protonico e modificando almeno un elettrodo dello stato dell'arte mediante l'aggiunta di un componente idrofilico;
- 2) utilizzando elettrodi dello stato dell'arte non modificati e modificando una membrana a scambio protonico mediante l'aggiunta di un componente idrofilico su una o entrambe le superfici esterne della membrana stessa.

Nella prima di tali realizzazioni, l'assieme membrana-elettrodo può essere ottenuto semplicemente a partire da una membrana commerciale non modificata; l'agente idrofilico viene miscelato in una dispersione o soluzione ionomerica, e la dispersione risultante viene applicata sulla superficie catalizzata di almeno un elettrodo a diffusione gassosa. Preferibilmente almeno sulla superficie catalizzata dell'anodo, da porre successivamente in intimo contatto con la superficie corrispondente della membrana. Ad esempio, è

possibile disperdere l'agente idrofilico in una sospensione acquosa o idroalcoolica di Nafion® liquido. Questo tipo di sospensione ionomerica, commercializzato con morfologie e solventi leggermente diversi da DuPont de Nemours (U.S.A.), Solution Technology (U.S.A.) e Aldrich (Gran Bretagna), è notoriamente utilizzato per estendere il contatto tra membrana e catalizzatore impregnando i pori catalitici dell'elettrodo con una fase a conduzione protonica, convenientemente interfacciabile, dall'altro lato, alla membrana stessa. La sospensione ionomerica può essere applicata per spruzzatura, pennellatura, a rullo, o con qualsiasi altra tecnica idonea allo scopo. Con la modifica descritta, lo stesso mezzo viene anche usato per contattare il catalizzatore con un agente idrofilico disperso nella fase ionomerica, aumentando così in modo rilevante la velocità locale di diffusione dell'acqua nell'interfaccia membrana-elettrodo, mitigando quindi i problemi della sua disidratazione ad alte densità di corrente. L'assieme membrana-elettrodo può essere, ad esempio, preformato mediante pressatura a caldo degli elettrodi, almeno uno dei quali, e preferibilmente l'anodo, modificato come descritto, sulle facce corrispondenti della membrana, oppure l'assemblaggio può essere realizzato in situ dopo posizionamento nella cella a combustibile in seguito al serraggio della stessa. In alternativa, è possibile preparare uno o entrambi gli elettrodi a diffusione gassosa disperdendo prima il catalizzatore nella fase ionomerica contenente l'additivo idrofilico, applicare tale fase ionomerica comprendente il catalizzatore su una superficie adatta a formare un elettrodo a diffusione gassosa, ad esempio un tessuto di carbone o un "carbon paper", quindi contattare con la superficie catalizzata risultante la membrana, mediante pressatura a caldo o assemblaggio in situ come descritto nel caso precedente.

In una seconda realizzazione dell'assieme membrana-elettrodo, la presente invenzione consiste in una membrana a scambio protonico dello stato dell'arte, ad esempio in una membrana perfluorocarbosolfonica tipo Nafion[®], modificata su una o entrambe le facce mediante l'addizione di un composto idrofilico. Tale agente può essere applicato con una tecnica simile a quella precedentemente riportata per l'applicazione sugli elettrodi. Ad esempio, un sottile film della sospensione contenente l'agente idrofilico, preparata come precedentemente descritto, può essere applicato su almeno una faccia della membrana mediante spruzzatura, pennellatura a rullo, o con qualsiasi altra tecnica adatta allo scopo. Dopo evaporazione del solvente, la superficie della membrana rimane ricoperta da un sottile strato di ionomero contenente l'agente idrofilico. Alternativamente, in un procedimento non preferito, si può operare come segue: si effettua la deposizione della membrana su una superficie idonea, ad esempio in un disco di Petri, da un precursore in sospensione acquosa o idroalcolica, avendo cura di deporre previamente sul fondo della superficie uno strato omogeneo del composto idrofilico allo stato di polvere fine o di fibra. Un secondo strato può essere formato anche sulla faccia superiore della membrana avendo cura di deporre su tale faccia la sospensione del precursore, contenente il composto idrofilico in forma di polvere o fibra. Agendo sulla densità della sospensione, è possibile evitare in gran parte il mescolamento e la migrazione del composto idrofilico all'interno del polimero. Il composto idrofilico può essere costituito da gel di silice, ma il metodo descritto è naturalmente applicabile a casi equivalenti in cui si applicano uno o più differenti composti idrofili di altra natura, organici o inorganici.

Sulla membrana modificata con l'agente idrofilico vengono successivamente

applicati gli elettrodi a diffusione gassosa secondo le procedure precedentemente indicate.

In entrambe le realizzazioni, il composto idrofilico è preferibilmente un conduttore protonico, ad esempio l'acido fosfoantimonico, il fosfato di vanadile, un fosfato, un fosfonato o un fosfato organico di un metallo bivalente, trivalente, tetravalente o pentavalente quale zirconio, titanio, stagno, o antimonio, oppure un eteropoliacido inorganico, ad esempio l'acido fosfomolibdico o fosfotungstico. I composti del fosforo descritti sono noti per sviluppare una buona conducibilità ionica anche a bassa temperatura; in generale, qualsiasi composto idrofilico che sia anche un conduttore protonico nelle condizioni di temperatura previste per l'esercizio in una cella a combustibile a membrana polimerica (ad esempio tra 70 e 160°C) è da considerarsi idoneo alla realizzazione preferenziale descritta dell'invenzione.

I seguenti esempi hanno lo scopo di facilitare la comprensione dell'invenzione, e non intendono limitarne in alcun modo la portata, la quale è unicamente definita dalle rivendicazioni allegate.

ESEMPIO 1

Un elettrodo a diffusione gassosa del tipo commercializzato sotto il marchio ELAT™ da De Nora North America (U.S.A.), costituito da un tessuto di carbone attivato su una faccia con 0.5 mg/cm² di un catalizzatore di platino supportato su carbone attivo, è stato pennellato con una soluzione di Nafion® liquido al 5% in peso in sospensione idroalcolica, commercializzato da Solution Technology, nella quale era stato previamente disperso gel di silice sotto forma di dispersione acquosa (Ludox) in ragione del 30% rispetto al peso del Nafion® sospeso. In questo modo, sono stati applicati 0.8 mg/cm² di ionomero

modificato, come rilevato mediante pesata dopo evaporazione del solvente; l'elettrodo è stato assemblato come anodo su una faccia di una membrana Nafion® 115, commercializzata da DuPont de Nemours, mentre come catodo è stato utilizzato un ELAT™ analogo, pennellato con 0.65 mg/cm² di Nafion® liquido non modificato.

L'assieme membrana – elettrodo così ottenuto è stato caratterizzato per quattro ore in una cella a combustibile alimentata con idrogeno puro all'anodo e con aria al catodo, entrambi alla pressione assoluta di 3.5 atmosfere e preumidificati fino a raggiungere un'umidità relativa del 70%. La temperatura di esercizio è stata mantenuta a 95°C. Dopo la prima ora di funzionamento, durante la quale le prestazioni dell'assieme membrana – elettrodo, espresse in termini di tensione di cella a densità di corrente costante (1 A/cm²) tendevano progressivamente a salire, esse si sono stabilizzate su un valore di tensione di 620 mV.

La stessa prova è stata ripetuta alimentando all'anodo una miscela proveniente da ossidazione parziale di gas naturale dopo purificazione catalitica, contenente da 45% di idrogeno, 15% di biossido di carbonio, 1% di metano e 11 ppm di CO (bilancio costituito da azoto). Si è potuta rilevare, in queste condizioni, una tensione di cella di 540 mV a 0.6 A/cm².

CONTROESEMPIO 1

Le prove dell'esempio 1 sono state ripetute utilizzando una membrana a base di Nafion® modificato con gel di silice e sottoposta a trattamento termico, secondo quanto descritto in EP 0 926 754, accoppiata a due elettrodi a diffusione gassosa analoghi al catodo dell'esempio 1.

Nelle stesse condizioni di processo dell'esempio 1, con idrogeno puro alla

densità di corrente di 1 A/cm^2 , la tensione di cella si è stabilizzata dopo circa un'ora a 580 mV, mentre con la miscela di idrogeno da ossidazione parziale si è rilevata una tensione di cella di 330 mV a 0.6 A/cm^2 .

CONTROESEMPIO 2

Le prove dell'esempio 1 sono state ripetute con la stessa membrana, ma utilizzando sia come anodo che come catodo il catodo dell'esempio 1.

Nelle stesse condizioni di processo dell'esempio 1, con idrogeno puro alla densità di corrente di 1 A/cm^2 , la tensione di cella si è stabilizzata dopo circa un'ora a 490 mV; dopo un'ulteriore ora di funzionamento, tuttavia, la tensione di cella tendeva a calare progressivamente, fino a raggiungere, dopo quattro ore di marcia, il valore di 400 mV; incrementando l'umidità relativa dei reagenti fino a saturazione, la tensione di cella si è portata ad un valore di 570 mV. Con miscela di idrogeno da ossidazione parziale, non è stato possibile operare a densità di corrente superiore a 0.2 A/cm^2 a nessun valore di umidità relativa.

ESEMPIO 2

Le prove dell'esempio 1 sono state ripetute con un catalizzatore anodico a base di lega di Pt.Ru in rapporto atomico 1:1, mantenendo costanti i rimanenti parametri. L'anodo è stato impregnato con la sospensione ionomerica modificata con gel di silice secondo l'invenzione. Operando con idrogeno puro a 1 A/cm^2 , è stata rilevata una tensione di cella di 580 mV; con la miscela di idrogeno da ossidazione parziale, si è osservata una tensione di cella di 540 mV a 0.6 A/cm^2 .

ESEMPIO 3

La prova dell'esempio 1 con idrogeno puro è stata ripetuta, utilizzando gli stessi elettrodi, in particolare con l'anodo pennellato come descritto

nell'esempio 1, e con una membrana sperimentale a base di PEEK solfonato. Operando con il 70% di umidità relativa a 1 A/cm^2 , è stata osservata una tensione di cella di 660 mV; incrementando l'umidità relativa fino a saturazione, questo valore è salito a 690 mV.

CONTROESEMPIO 3

La prova dell'esempio 3 è stata ripetuta utilizzando gli elettrodi del controesempio 2. Operando al 70% di umidità relativa, non è stato possibile superare una densità di corrente di 0.4 A/cm^2 ; incrementando l'umidità relativa fino a saturazione, è stato possibile operare a 1 A/cm^2 con una tensione di cella di 640 mV.

ESEMPIO 4

Le prove dell'esempio 1 sono state ripetute ad una temperatura di cella di 110°C . In queste condizioni, alla densità di corrente di 1 A/cm^2 con idrogeno puro, è stata rilevata una tensione di cella di 560 mV. Operando con la miscela proveniente da ossidazione parziale di gas naturale, a 0.6 A/cm^2 è stata rilevata una tensione di cella di 630 mV.

CONTROESEMPIO 4

Le prove del controesempio 2 sono state ripetute a 110°C ; non è stato possibile ottenere alcuna erogazione di corrente nelle condizioni indicate.

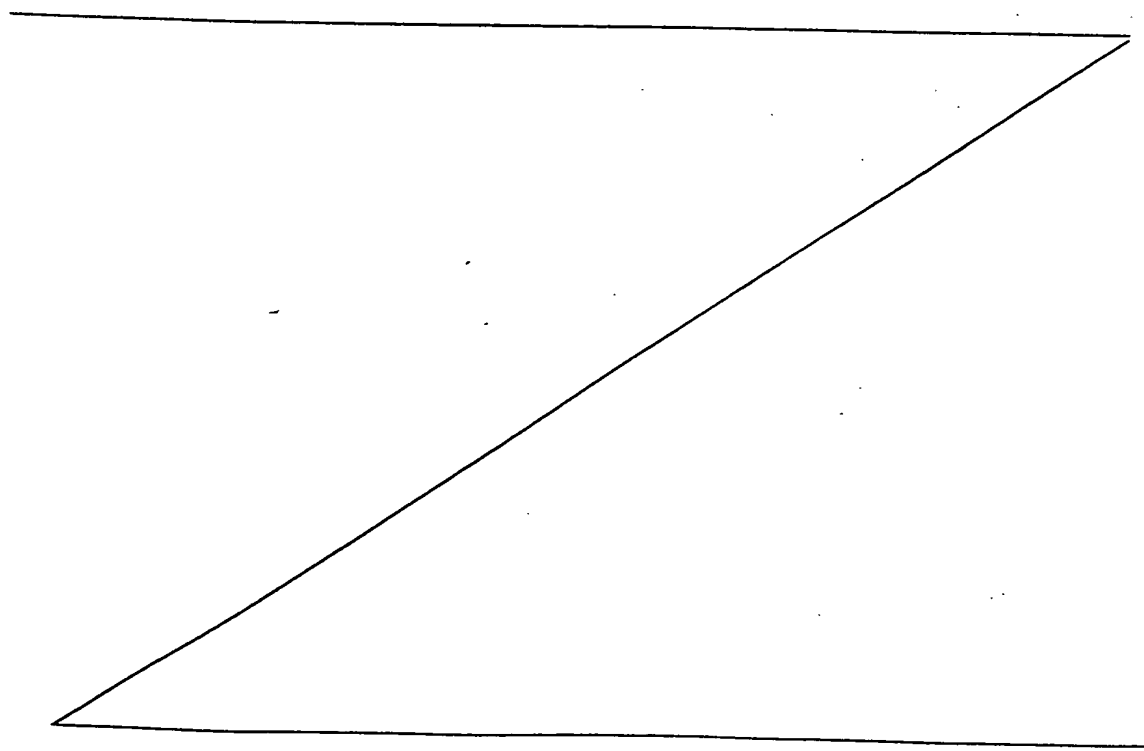
ESEMPIO 5

Le prove dell'esempio 2 sono state ripetute alla temperatura di 110°C , con una umidità relativa del 90%. Operando con idrogeno puro a 1 A/cm^2 , si è potuta rilevare una tensione di cella di 520 mV. Anche con miscela di idrogeno proveniente da ossidazione parziale, è stato possibile, in questo caso, l'esercizio della cella alla stessa densità di corrente, con una tensione molto

simile (500 mV); il calo di tensione passando da idrogeno puro a miscela è quello atteso per un semplice fenomeno di diluizione, mentre l'effetto di avvelenamento da CO è praticamente assente.

ESEMPIO 6

Le prove dell'esempio 4 sono state ripetute alla temperatura di 130°C, utilizzando un anodo impregnato con una sospensione di Nafion liquido modificata con il 30% in peso di $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (zirconio fosfato solfofenilfosfonato) amorfo. In queste condizioni, operando con idrogeno puro a 1 A/cm², si è potuta rilevare una tensione di cella di 470 mV. Anche con miscela di idrogeno proveniente da ossidazione parziale, è stato possibile, in questo caso, l'esercizio della cella alla stessa densità di corrente, con una tensione molto simile (460 mV); il calo di tensione passando da idrogeno puro a miscela è quello atteso per un semplice fenomeno di diluizione, mentre l'effetto di avvelenamento da CO è praticamente assente.



RIVENDICAZIONI

1. Un assieme membrana-elettrodo comprendente almeno una membrana a scambio ionico in intimo contatto con almeno un elettrodo a diffusione gassosa ed almeno un composto idrofilico localizzato in corrispondenza di un'interfaccia di contatto tra tale almeno una membrana e tale almeno un elettrodo a diffusione gassosa.
2. L'assieme membrana – elettrodo della rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che tale composto idrofilico è in forma di polvere, fibra o altre piccole particelle, disperse nelle regioni interfacciali.
3. L'assieme membrana-elettrodo delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che tale almeno un composto idrofilico è costituito da silice.
4. L'assieme membrana – elettrodo delle rivendicazioni 1 o 2 caratterizzato dal fatto che tale almeno un composto idrofilico è un conduttore protonico.
5. L'assieme membrana – elettrodo della rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che tale conduttore protonico è un composto del fosforo.
6. L'assieme membrana – elettrodo della rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che tale conduttore protonico è selezionato dal gruppo che comprende i fosfati, fosfonati ed i fosfati organici dei metalli tetravalenti, trivalenti e bivalenti.
7. L'assieme membrana – elettrodo della rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che tale conduttore protonico è un solido a struttura lamellare.
8. L'assieme membrana – elettrodo della rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che tale conduttore protonico è un eteropoliacido.
9. L'assieme membrana – elettrodo della rivendicazione 8 caratterizzato

dal fatto che tale eteropoliacido è selezionato dal gruppo che comprende gli acidi fosfotungstico, silicicotungstico e fosfomolibdico.

10. L'assieme membrana-elettrodo delle rivendicazioni 1 o 2 caratterizzato dal fatto che tale additivo idrofilico è previamente disperso in una sospensione o soluzione ionomerica.
11. L'assieme membrana-elettrodo della rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che tale sospensione o soluzione ionomerica è una miscela acquosa o idroalcoolica di un acido fluorocarbosolfonico.
12. Un metodo per la preparazione dell'assieme membrana - elettrodo delle rivendicazioni precedenti, comprendente il deporre una sospensione o soluzione ionomerica addizionata di tale almeno un composto idrofilico su almeno una superficie di tale almeno una membrana a scambio ionico, ed il mettere a contatto di tale almeno una superficie della membrana con un elettrodo a diffusione gassosa.
13. Un metodo per la preparazione dell'assieme membrana - elettrodo delle rivendicazioni 1 - 11 comprendente il deporre una sospensione o soluzione ionomerica addizionata di tale almeno uno composto idrofilico su una superficie di tale almeno un elettrodo a diffusione gassosa ed il mettere a contatto tale almeno un elettrodo con almeno una superficie di tale membrana.
14. Il metodo delle rivendicazioni 12 e 13 caratterizzato dal fatto che tale contatto tra membrana ed elettrodo a diffusione gassosa è realizzato mediante pressatura a caldo.
15. Il metodo delle rivendicazioni 12 e 13 caratterizzato dal fatto che tale elettrodo a diffusione gassosa contatta tale almeno una superficie della membrana attraverso una superficie catalizzata.

16. Il metodo della rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che tale sospensione o soluzione ionomerica addizionata di tale almeno un composto idrofilico comprende anche un catalizzatore.

17. Un metodo per l'esercizio di una cella a combustibile a membrana polimerica alimentata con due reagenti costituiti da un combustibile ed un ossidante, comprendente un assieme membrana-elettrodo delle rivendicazioni da 1 a 11 che comprende il mantenimento di una temperatura di cella compresa tra 70 e 160°C e l'alimentazione di almeno uno di tali reagenti con un grado di umidità relativa non superiore al 90%.

18. Il metodo della rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che almeno uno di tali reagenti è alimentato con un grado di umidità relativa non superiore al 50%.

19. Un metodo per l'esercizio di una cella a combustibile a membrana polimerica alimentata con due reagenti costituiti da un combustibile ed un ossidante, comprendente un assieme membrana-elettrodo delle rivendicazioni da 1 a 11, caratterizzato dal fatto che il combustibile contiene tracce di monossido di carbonio.

NUVERA FUEL CELLS EUROPE S.r.l.

Federico de Nora, Consigliere Delegato

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.